PCT Internationales Büro INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 6: WO 99/37275 (11) Internationale Veröffentlichungsnummer: **A2** A61K 7/06 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 29. Juli 1999 (29.07.99) (81) Bestimmungsstaaten: JP, US, europäisches Patent (AT, BE, PCT/EP99/00056 (21) Internationales Aktenzeichen: CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). 7. Januar 1999 (07.01.99) (22) Internationales Anmeldedatum: Veröffentlicht (30) Prioritätsdaten: Ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu 22. Januar 1998 (22.01.98) DE 198 02 204.2 veröffentlichen nach Erhalt des Berichts.

- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BEIERS-DORF AG [DE/DE]; Unnastrasse 48, D-20245 Hamburg (DE).
- (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): BENNER, Gerhard [DE/DE]; Eckdahl 61 D, D-21614 Buxtehude (DE). VON DER FECHT, Stephanie [DE/DE]; Blankeneser Chaussee 32b. D-22869 Schenefeld (DE). NIELSEN, Jens [DE/DE]; Adlerhorst 20D, D-24558 Henstedt-Ulzburg (DE). SCHULZ, Sabine [DE/DE]; Siebenschön 12, D-22529 Hamburg (DE).
- (74) Gemeinsamer Vertreter: BEIERSDORF AG; Unnastrasse 48, D-20245 Hamburg (DE).
- (54) Title: COSMETIC OR PHARMACEUTICAL PREPARATIONS WITH A LESS STICKY FEEL, CONTAINING GLYCERIN ESTERS OF α-HYDROXY CARBOXYLIC ACIDS AND SATURED FATTY ACIDS
- (54) Bezeichnung: KOSMETISCHE ODER PHARMAZEUTISCHE ZUBEREITUNGEN MIT VERMINDERTEM KLEBRIGKEITS-GEFÜHL, ENTHALTEND GLYCERINESTER VON α-HYDROXYCARBONSÄUREN UND GESÄTTIGTEN **FETTSÄUREN**

(57) Abstract

Cosmetic or pharmaceutical preparations characterised by the following features: they contain (I) one or several partially neutralised esters of monoglycerides and or di-glycerides of saturated fatty acids with citric acid, (II) one or several fatty alcohols selected from the group of branched and unbranched alkyl alcohols with 12-40 carbon atoms, (III) they are prepared as O/W emulsions.

(57) Zusammenfassung

Kosmetische oder pharmazeutische Zubereitungen, durch folgende Merkmale gekennzeichnet: Sie enthalten (I) einen oder mehrere partiell neutralisierten Estern von Monoglyceriden und/oder Diglyceriden gesättigter Fettsäuren mit Zitronensäure; (II) einen oder mehrere Fettalkohole gewählt aus der Gruppe der verzweigten und unverzweigten Alkylalkohole mit 12 bis 40 Kohlenstoffatomen; (III) und sie stellen O/W-Emulsionen dar.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	C:		Yanad	0.4	
AL AM			Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Osterreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
ΑU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
ΑZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland		Republik Mazedonien	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	ML	Mali	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MN	Mongolei	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MR	Mauretanien	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MW	Malawi	US	Vereinigte Staaten von
CA	Kanada	IT	Italien	MX	Mexiko		Amerika
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CG	Kongo	KE	Kenia	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik	NZ	Neuseeland	zw	Zimbabwe
CM	Kamerun		Korea	PL	Polen		
CN	China	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CU	Kuba	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CZ	Tschechische Republik	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
DE	Deutschland	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DK	Dänemark	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
EE	Estland	LR	Liberia	SG	Singapur		

5

10

15

20

25

30

Beschreibung

Kosmetische oder pharmazeutische Zubereitungen mit vermindertem Klebrigkeitsgefühl, enthaltend Glycerinester von α-Hydroxycarbonsäuren und gesättigten Fettsäuren

Die vorliegende Erfindung betrifft kosmetische oder pharmazeutische Zubereitungen mit vermindertem Klebrigkeitsgefühl, Verfahren zu ihrer Herstellung sowie die Verwendung von Wirkstoffen zur Herabminderung des Klebrigkeitsgefühles kosmetischer Zubereitungen.

Unter kosmetischer Hautpflege ist in erster Linie zu verstehen, daß die natürliche Funktion der Haut als Barriere gegen Umwelteinflüsse (z.B. Schmutz, Chemikalien, Mikroorganismen) und gegen den Verlust von körpereigenen Stoffen (z.B. Wasser, natürliche Fette. Elektrolyte) gestärkt oder wiederhergestellt wird.

Wird diese Funktion gestört, kann es zu verstärkter Resorption toxischer oder allergener Stoffe oder zum Befall von Mikroorganismen und als Folge zu toxischen oder allergischen Hautreaktionen kommen.

Ziel der Hautpflege ist es ferner, den durch tägliche Waschen verursachten Fett- und Wasserverlust der Haut auszugleichen. Dies ist gerade dann wichtig, wenn das natürliche Regenerationsvermögen nicht ausreicht. Außerdem sollen Hautpflegeprodukte vor Umwelteinflüssen, insbesondere vor Sonne und Wind, schützen und die Hautalterung verzögem.

Medizinische Zusammensetzungen enthalten in der Regel ein oder mehrere Medikamente in wirksamer Konzentration. Der Einfachheit halber wird zur sauberen Unterscheidung zwischen kosmetischer und medizinischer Anwendung und entsprechenden Pro-

dukten auf die gesetzlichen Bestimmungen der Bundesrepublik Deutschland verwiesen (z.B. Kosmetikverordnung, Lebensmittel- und Arzneimittelgesetz).

Häufige Erscheinungsformen kosmetischer oder dermatologischer Zubereitungen sind feindisperse Mehrphasensysteme, in welchen eine oder mehrere Fett- bzw. Ölphasen neben einer bzw. mehreren Wasserphasen vorliegen. Von diesen Systemen sind wiederum die eigentlichen Emulsionen die am weitesten verbreiteten.

5

30

Insbesondere Zubereitungen zur kosmetischen oder therapeutischen Hautpflege enthalten als wesentliche Bestandteile Abmischungen aus Ölen bzw. öllöslichen Substanzen und Wasser bzw. wasserlöslichen Substanzen. Bestimmte Bestandteile der Wasserphase, z.B. Glycerin, aber auch der Ölphase, z.B. Tocopherylacetat wirken sich in höheren Konzentrationen negativ auf die sensorischen Eigenschaften der Zubereitungen aus. Oft äußert sich dies in einem gesteigerten Klebrigkeitsgefühl oder auch Schmierigkeitsgefühl bei der Anwendung entsprechender Zubereitungen, welche dann im Einzelfalle nicht vermarktungsfähig sein können, da sie vom Verbraucher nicht akzeptiert bzw. negativ beurteilt werden.

Es ist zwar bekannt, durch Hinzufügen bestimmter Substanzen, beispielsweise einiger ausgewählter Puderrohstoffe, insbesondere Talkum, dieses Klebrigkeitsgefühl oder auch Schmierigkeitsgefühl zu reduzieren. Davon abgesehen, daß dieses nur selten vollständig gelingt, wird durch einen solchen Zusatz auch die Viskosität des betreffenden Produktes verändert und die Stabilität verringert.

Aufgabe war daher, all diesen den Nachteilen des Standes der Technik Abhilfe zu schaffen. Insbesondere sollten Produkte mit verringerter Klebrigkeit bzw. Schmierigkeit zur Verfügung gestellt werden. Produkte auf dem Gebiete der pflegenden Kosmetik, der dekorativen Kosmetik und der pharmakologischen Galenik sollten gleichermaßen von den geschilderten Nachteilen des Standes der Technik befreit werden.

Weiterhin war es eine Aufgabe der Erfindung, kosmetische Grundlagen für kosmetische Zubereitungen zu entwickeln, die sich durch gute Hautverträglichkeit auszeichnen.

Ferner war eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung, Produkte mit einer möglichst breiten Anwendungsvielfalt zur Verfügung zu stellen. Beispielsweise sollten Grundlagen für Zubereitungsformen wie Reinigungsemulsionen, Gesichts- und Körperpflegezubereitungen, aber auch ausgesprochen medizinisch-pharmazeutische Darreichungsformen geschaffen werden, zum Beispiel Zubereitungen gegen Akne und andere Hauterscheinungen.

- 5 Erstaunlicherweise werden all diese Aufgaben gelöst durch kosmetische oder pharmazeutische Zubereitungen, durch folgende Merkmale gekennzeichnet: sie enthalten
 - (I) einen oder mehrere partiell neutralisierte Ester von Monoglyceriden und/oder Diglyceriden gesättigter Fettsäuren mit Zitronensäure,
- 10 (II) einen oder mehrere Fettalkohole gewählt aus der Gruppe der verzweigten und unverzweigten Alkylalkohole mit 12 bis 40 Kohlenstoffatomen
 - (III) sie stellen O/W-Emulsionen dar.

Erfindungsgemäß ist ferner die Verwendung von Kombinationen aus

15 (I) einem oder mehreren partiell neutralisierten Estern von Monoglyceriden und/oder Diglyceriden gesättigter Fettsäuren mit Zitronensäure,

sowie

- (II) einem oder mehreren Fettalkoholen, gewählt aus der Gruppe der verzweigten und unverzweigten Alkylalkohole mit 12 bis 40 Kohlenstoffatomen,
- 20 zur Herstellung nicht-klebriger O/W-Emulsionen bzw. die Verwendung solcher Kombinationen zur Verminderung der Klebrigkeit von O/W-EMulsionen.

Ein besonders vorteilhafter Citronensäureester ist das Glycerylstearatcitrat. Solche Citronensäureester sind beispielsweise erhältlich unter der Produktbezeichnung "IMWITOR® 370" der Gesellschaft Hüls AG.

Die Gesamtmenge an einem oder mehreren partiell neutralisierten Estern von Monoglyceriden und/oder Diglyceriden gesättigter Fettsäuren mit Zitronensäure in den fertigen kosmetischen oder dermatologischen Zubereitungen wird vorteilhaft aus dem Bereich von 0,1 - 10,0 Gew.-%, bevorzugt 0,5 - 6,0 Gew.-% gewählt, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zubereitungen.

Bevorzugter, erfindungsgemäß verwendeter Fettalkohol ist der Cetyl-Stearylalkohol (ein Gemisch aus Hexadecanol-1 und Octadecanol-1 zu etwa gleichen Anteilen).

30

25

Die Gesamtmenge an einem oder mehreren erfindungsgemäß verwendeten Fettalkoholen in den fertigen kosmetischen oder dermatologischen Zubereitungen wird vorteilhaft aus dem Bereich von 0,1 - 10,0 Gew.-%, bevorzugt 0,5 - 6,0 Gew.-% gewählt, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zubereitungen.

5

Es ist erfindungsgemäß vorteilhaft, Gewichtsverhältnisse von Glycerinestern von α -Hydroxycarbonsäuren und gesättigten Fettsäuren einerseits und Fettalkoholen andererseits von 7:3 bis 3:7 zu wählen, bevorzugt von 2:1 bis 1:2, insbesondere bevorzugt von etwa 1:1.

10

35

Erfindungsgemäß ist es möglich und vorteilhaft, den Anteil der Ölphase der erfindungsgemäßen Zubereitungen im Bereich von 5 bis 40 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zubereitungen, frei zu wählen.

- 15 Als Grundbestandteile der erfindungsgemäßen Zubereitungen können verwendet werden:
 - Wasser oder wäßrige Lösungen
 - Öle, wie Triglyceride der Caprin- oder der Caprylsäure, vorzugsweise aber Rizinusöl;
- Fette, Wachse und andere natürliche und synthetische Fettkörper, vorzugsweise Ester von Fettsäuren mit Alkoholen niedriger C-Zahl, z.B. mit Isopropanol, Propylenglykol oder Glycerin, oder Ester von Fettalkoholen mit Alkansäuren niedriger C-Zahl oder mit Fettsäuren;
- Alkohole, Diole oder Polyole niedriger C-Zahl, sowie deren Ether, vorzugsweise Ethanol, Isopropanol, Propylenglykol, Glycerin, Ethylenglykol, Ethylenglykolmonoethyl- oder -monobutylether, Propylenglykolmonomethyl, -monoethyl- oder -monobutylether, Diethylenglykolmonomethyl- oder -monoethylether und analoge Produkte.
- Insbesondere werden Gemische der vorstehend genannten Lösungsmittel verwendet. Bei alkoholischen Lösungsmitteln kann Wasser ein weiterer Bestandteil sein.

Die Ölphase der Emulsionen im Sinne der vorliegenden Erfindung wird vorteilhaft gewählt aus der Gruppe der Ester aus gesättigten und/oder ungesättigten, verzweigten und/oder unverzweigten Alkancarbonsäuren einer Kettenlänge von 3 bis 30 C-Atomen 5

10

15

20

25

30

und gesättigten und/oder ungesättigten, verzweigten und/oder unverzweigten Alkoholen einer Kettenlänge von 3 bis 30 C-Atomen, aus der Gruppe der Ester aus aromatischen Carbonsäuren und gesättigten und/oder ungesättigten, verzweigten und/oder unverzweigten Alkoholen einer Kettenlänge von 3 bis 30 C-Atomen. Solche Esteröle können dann vorteilhaft gewählt werden aus der Gruppe Isopropylmyristat, Isopropylpalmitat, Isopropylstearat, Isopropyloleat, n-Butylstearat, n-Hexyllaurat, n-Decyloleat, Isooctylstearat, Isononylstearat, Isononylisononanoat, 2-Ethylhexylpalmitat, 2-Ethylhexyllaurat, 2-Hexyldecylstearat, 2-Octyldodecylpalmitat, Oleyloleat, Oleylerucat, Erucyloleat, Erucylorucat sowie synthetische, halbsynthetische und natürliche Gemische solcher Ester, z.B. Jojobaöl.

Ferner kann die Ölphase vorteilhaft gewählt werden aus der Gruppe der verzweigten und unverzweigten Kohlenwasserstoffe und -wachse, der Silkonöle, der Dialkylether, der Gruppe der gesättigten oder ungesättigten, verzweigten oder unverzweigten Alkohole, sowie der Fettsäuretriglyceride, namentlich der Triglycerinester gesättigter und/oder ungesättigter, verzweigter und/oder unverzweigter Alkancarbonsäuren einer Kettenlänge von 8 bis 24, insbesondere 12 - 18 C-Atomen. Die Fettsäuretriglyceride können beispielsweise vorteilhaft gewählt werden aus der Gruppe der synthetischen, halbsynthetischen und natürlichen Öle, z.B. Olivenöl, Sonnenblumenöl, Sojaöl, Erdnußöl, Rapsöl, Mandelöl, Palmöl, Kokosöl, Palmkernöl und dergleichen mehr.

Auch beliebige Abmischungen solcher Öl- und Wachskomponenten sind vorteilhaft im Sinne der vorliegenden Erfindung einzusetzen. Es kann auch gegebenenfalls vorteilhaft sein, Wachse, beispielsweise Cetylpalmitat, als alleinige Lipidkomponente der Ölphase einzusetzen.

Vorteilhaft wird die Ölphase gewählt aus der Gruppe 2-Ethylhexylisostearat, Octyldodecanol, Isotridecylisononanoat, Isoeicosan, 2-Ethylhexylcocoat, C₁₂₋₁₅-Alkylbenzoat, Capryl-Caprinsäure-triglycerid, Dicaprylylether.

Besonders vorteilhaft sind Mischungen aus C_{12-15} -Alkybenzoat und 2-Ethylhexylisostearat, Mischungen aus C_{12-15} -Alkybenzoat und Isotridecylisononanoat sowie Mischungen aus C_{12-15} -Alkybenzoat, 2-Ethylhexylisostearat und Isotridecylisononanoat.

Von den Kohlenwasserstoffen sind Paraffinöl, Squalan und Squalen vorteilhaft im Sinne der vorliegenden Erfindung zu verwenden.

Vorteilhaft kann die Ölphase ferner einen Gehalt an cyclischen oder linearen Silikonölen aufweisen oder vollständig aus solchen Ölen bestehen, wobei allerdings bevorzugt wird, außer dem Silikonöl oder den Silikonölen einen zusätzlichen Gehalt an anderen Ölphasenkomponenten zu verwenden.

Vorteilhaft wird Cyclomethicon (Octamethylcyclotetrasiloxan) als erfindungsgemäß zu verwendendes Silikonöl eingesetzt. Aber auch andere Silikonöle sind vorteilhaft im Sinne der vorliegenden Erfindung zu verwenden, beispielsweise Hexamethylcyclotrisiloxan, Polydimethylsiloxan, Poly(methylphenylsiloxan).

Besonders vorteilhaft sind ferner Mischungen aus Cyclomethicon und Isotridecylisononanoat, aus Cyclomethicon und 2-Ethylhexylisostearat.

15

20

25

30

35

Erfindungsgemäße Emulsionen im Sinne der vorliegenden Erfindung, z.B. in Form einer Hautschutzcrème, einer Hautlotion, einer kosmetischen Milch, beispielsweise in Form einer Sonnenschutzcreme oder einer Sonnenschutzmilch, sind vorteilhaft und enthalten z.B. Fette, Öle, Wachse und/oder andere Fettkörper, sowie Wasser und einen oder mehrere Emulgatoren, wie sie üblicherweise für einen solchen Typ der Formulierung verwendet werden.

Es ist dem Fachmanne natürlich bekannt, daß anspruchsvolle kosmetische Zusammensetzungen zumeist nicht ohne die üblichen Hilfs- und Zusatzstoffe denkbar sind. Darunter zählen beispielsweise Konsistenzgeber, Füllstoffe, Parfum, Farbstoffe, Emulgatoren, zusätzliche Wirkstoffe wie Vitamine oder Proteine, Lichtschutzmittel, Stabilisatoren, Insektenrepellentien, Alkohol, Wasser, Salze, antimikrobiell, proteolytisch oder keratolytisch wirksame Substanzen usw.

Mutatis mutandis gelten entsprechende Anforderungen an die Formulierung medizinischer Zubereitungen.

Medizinische topische Zusammensetzungen im Sinne der vorliegenden Erfindung enthalten in der Regel ein oder mehrere Medikamente in wirksamer Konzentration. Der PCT/EP99/00056

- 7 -

Einfachheit halber wird zur sauberen Unterscheidung zwischen kosmetischer und medizinischer Anwendung und entsprechenden Produkten auf die gesetzlichen Bestimmungen der Bundesrepublik Deutschland verwiesen (z.B. Kosmetikverordnung, Lebensmittel- und Arzneimittelgesetz).

5

WO 99/37275

Es ist dabei ebenfalls von Vorteil, die erfindungsgemäß verwendeten Kombinationen aus Glycerinestern von α -Hydroxycarbonsäuren und gesättigten Fettsäuren einerseits und Fettalkoholen andererseits als Zusatzstoff zu Zubereitungen zu geben, die bereits andere Wirkstoffe für andere Zwecke enthalten.

10

15

20

25

Entsprechend können kosmetische oder topische dermatologische Zusammensetzungen im Sinne der vorliegenden Erfindung, je nach ihrem Aufbau, beispielsweise verwendet werden als Hautschutzcrème, Reinigungsmilch, Sonnenschutzlotion, Nährcrème, Tages- oder Nachtcrème usw. Es ist gegebenenfalls möglich und vorteilhaft, die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen als Grundlage für pharmazeutische Formulierungen zu verwenden.

Günstig sind auch solche kosmetischen und dermatologischen Zubereitungen, die in der Form eines Sonnenschutzmittels vorliegen. Vorzugsweise enthalten diese neben dem erfindungsgemäß verwendeten Wirkstoff zusätzlich mindestens eine UVA-Filtersubstanz und/oder mindestens eine UVB-Filtersubstanz und/oder mindestens ein anorganisches Pigment.

Es ist aber auch vorteilhaft im Sinne der vorliegenden Erfindungen, solche kosmetischen und dermatologischen Zubereitungen zu erstellen, deren hauptsächlicher Zweck nicht der Schutz vor Sonnenlicht ist, die aber dennoch einen Gehalt an UV-Schutzsubstanzen enthalten. So werden beispielsweise in Tagescrèmes gewöhnlich UV-A- bzw. UV-B-Filtersubstanzen eingearbeitet.

Vorteilhaft können erfindungsgemäße Zubereitungen Substanzen enthalten, die UV-Strahlung im UVB-Bereich absorbieren, wobei die Gesamtmenge der Filtersubstanzen z.B. 0,1 Gew.-% bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 10 Gew.-%, insbesondere 1 bis 6 Gew.-% beträgt, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zubereitungen.

Die UVB-Filter können öllöslich oder wasserlöslich sein. Als öllösliche Substanzen sind z.B. zu nennen:

- 3-Benzylidencampher und dessen Derivate, z.B. 3-(4-Methylbenzyliden)campher,
- 4-Aminobenzoësäure-Derivate, vorzugsweise 4-(Dimethylamino)-benzoësäure(2ethylhexyl)ester, 4-(Dimethylamino)benzoësäureamylester;
 - Ester der Zimtsäure, vorzugsweise 4-Methoxyzimtsäure(2-ethylhexyl)ester, 4-Methoxyzimtsäureisopentylester;
 - Ester der Salicylsäure, vorzugsweise Salicylsäure(2-ethylhexyl)ester, Salicylsäure-(4-isopropylbenzyl)ester, Salicylsäurehomomenthylester;
- Derivate des Benzophenons, vorzugsweise 2-Hydroxy-4-methoxybenzophenon, 2-Hydroxy-4-methoxy-4'-methylbenzophenon, 2,2'-Dihydroxy-4-methoxybenzophenon;
 - Ester der Benzalmalonsäure, vorzugsweise 4-Methoxybenzalmalonsäuredi(2ethylhexyl)ester;
- 15 2,4,6-Trianilino-(p-carbo-2'-ethyl-1'-hexyloxy)-1,3,5-triazin

Als wasserlösliche Substanzen sind vorteilhaft:

5

25

- 2-Phenylbenzimidazol-5-sulfonsäure und deren Salze, z.B. Natrium-, Kalium- oder Triethanolammonium-Salze,
- 20 Sulfonsäure-Derivate von Benzophenonen, vorzugsweise 2-Hydroxy-4-methoxy-benzophenon-5-sulfonsäure und ihre Salze:
 - Sulfonsäure-Derivate des 3-Benzylidencamphers, wie z.B. 4-(2-Oxo-3-bornylidenmethyl)benzolsulfonsäure, 2-Methyl-5-(2-oxo-3-bornylidenmethyl)sulfonsäure und ihre Salze.

Die Liste der genannten UVB-Filter, die erfindungsgemäß Verwendung finden können, soll selbstverständlich nicht limitierend sein.

Es kann auch von Vorteil sein, in erfindungsgemäßen Zubereitungen UVA-Filter einzusetzen, die üblicherweise in kosmetischen und/oder dermatologischen Zubereitungen enthalten sind. Bei solchen Filtersubstanzen handelt es sich vorzugsweise um Derivate des Dibenzoylmethans, insbesondere um 1-(4'-tert.Butylphenyl)-3-(4'-methoxyphenyl)-propan-1,3-dion und um 1-Phenyl-3-(4'-isopropylphenyl)propan-1,3-dion. Auch Zubereitungen, die diese Kombinationen enthalten, sind Gegenstand der Erfindung. Es kön-

PCT/EP99/00056

WO 99/37275

5

10

15

20

25

30

35

nen die gleichen Mengen an UVA-Filtersubstanzen verwendet werden, welche für UVB-Filtersubstanzen genannt wurden.

Kosmetische und/oder dermatologische Zubereitungen im Sinne der vorliegenden Erfindung können auch anorganische Pigmente enthalten, die üblicherweise in der Kosmetik zum Schutze der Haut vor UV-Strahlen verwendet werden. Dabei handelt es sich um Oxide des Titans, Zinks, Eisens, Zirkoniums, Siliciums, Mangans, Aluminiums, Cers und Mischungen davon, sowie Abwandlungen, bei denen die Oxide die aktiven Agentien sind. Besonders bevorzugt handelt es sich um Pigmente auf der Basis von Titandioxid. Es können die für die vorstehenden Kombinationen genannten Mengen verwendet werden.

Die erfindungsgemäßen kosmetischen und dermatologischen Zubereitungen können kosmetische Wirk-, Hilfs- und/oder Zusatzstoffe enthalten, wie sie üblicherweise in solchen Zubereitungen verwendet werden, z.B. Antioxidationsmittel, Konservierungsmittel, Bakterizide, Parfüme, Substanzen zum Verhindern des Schäumens, Farbstoffe, Pigmente, die färbende Wirkung haben, Verdickungsmittel, oberflächenaktive Substanzen, Emulgatoren, weichmachende, anfeuchtende und/oder feuchthaltende Substanzen, Fette, Öle, Wachse oder andere übliche Bestandteile einer kosmetischen oder dermatologischen Formulierung wie Alkohole, Polyole, Polymere, Schaumstabilisatoren, Elektrolyte, organische Lösungsmittel oder Silikonderivate.

Es ist vorteilhaft, den Zubereitungen im Sinne der vorliegenden Erfindung weitere antiirritative oder antientzündliche Wirkstoffe zuzugeben, insbesondere Batylalkohol (α-Octadecylglycerylether), Selachylalkohol (α-9-Octadecenylglycerylether), Chimylalkohol (α-Hexadecylglycerylether), Bisabolol und/oder Panthenol.

Es ist ebenfalls vorteilhaft, den Zubereitungen im Sinne der vorliegenden Erfindung übliche Antioxidantien zuzufügen. Erfindungsgemäß können als günstige Antioxidantien alle für kosmetische und/oder dermatologische Anwendungen geeigneten oder gebräuchlichen Antioxidantien verwendet werden.

Vorteilhaft werden die Antioxidantien gewählt aus der Gruppe bestehend aus Aminosäuren (z.B. Glycin, Histidin, Tyrosin, Tryptophan) und deren Derivate, Imidazole (z.B. Urocaninsäure) und deren Derivate, Peptide wie D,L-Carnosin, D-Carnosin, L-Carnosin und

5

10

15

20

25

30

deren Derivate (z.B. Anserin), Carotinoide, Carotine (z.B. α -Carotin, β -Carotin, ψ -Lycopin) und deren Derivate, Chlorogensäure und deren Derivate, Liponsäure und deren Derivate (z.B. Dihydroliponsäure), Aurothioglucose, Propylthiouracil und andere Thiole (z.B. Thioredoxin, Glutathion, Cystein, Cystin, Cystamin und deren Glycosyl-, N-Acetyl-, Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Amyl-, Butyl- und Lauryl-, Palmitoyl-, Oleyl-, γ-Linoleyl-, Cholesteryl- und Glycerylester) sowie deren Salze, Dilaurylthiodipropionat, Distearylthiodipropionat, Thiodipropionsäure und deren Derivate (Ester, Ether, Peptide, Lipide, Nukleotide, Nukleoside und Salze) sowie Sulfoximinverbindungen (z.B. Buthioninsulfoximine, Homocysteinsulfoximin, Buthioninsulfone, Penta-, Hexa-, Heptathioninsulfoximin) in sehr geringen verträglichen Dosierungen (z.B. pmol bis µmol/kg), ferner (Metall)-Chelatoren (z.B. α -Hydroxyfettsäuren, Palmitinsäure, Phytinsäure, Lactoferrin), α -Hydroxysäuren (z.B. Citronensäure, Milchsäure, Apfelsäure), Huminsäure, Gallensäure, Gallenextrakte, Bilirubin, Biliverdin, EDTA, EGTA und deren Derivate, ungesättigte Fettsäuren und deren Derivate (z.B. γ-Linolensäure, Linolsäure, Ölsäure), Folsäure und deren Derivate, Furfurylidensorbitol und dessen Derivate, Ubichinon und Ubichinol und deren Derivate, Vitamin C und Derivate (z.B. Ascorbylpalmitat, Mg-Ascorbylphosphat, Ascorbylacetat), Tocopherole und Derivate (z.B. Vitamin-E-acetat), Vitamin A und Derivate (Vitamin-Apalmitat) sowie Koniferylbenzoat des Benzoeharzes, Rutinsäure und deren Derivate, lpha-Glycosylrutin, Ferulasäure, Furfurylidenglucitol, Carnosin, Butylhydroxytoluol, Butylhydroxyanisol, Nordihydroguajakharzsäure, Nordihydroguajaretsäure, Trihydroxybutyrophenon, Harnsäure und deren Derivate, Mannose und deren Derivate, Zink und dessen Derivate (z.B. ZnO, ZnSO4) Selen und dessen Derivate (z.B. Selenmethionin), Stilbene und deren Derivate (z.B. Stilbenoxid, Trans-Stilbenoxid) und die erfindungsgemäß geeigneten Derivate (Salze, Ester, Ether, Zucker, Nukleotide, Nukleoside, Peptide und Lipide) dieser genannten Wirkstoffe.

Die Menge der Antioxidantien (eine oder mehrere Verbindungen) in den Zubereitungen beträgt vorzugsweise 0,001 bis 30 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,05 - 20 Gew.-%, insbesondere 1 - 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zubereitung.

Sofern Vitamin E und/oder dessen Derivate das oder die Antioxidantien darstellen, ist vorteilhaft, deren jeweilige Konzentrationen aus dem Bereich von 0,001 - 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Formulierung, zu wählen.

- 11 -

Als Treibmittel für aus Aerosolbehältern versprühbare kosmetische und/oder dermatologische Zubereitungen im Sinne der vorliegenden Erfindung sind die üblichen bekannten leichtflüchtigen, verflüssigten Treibmittel, beispielsweise Kohlenwasserstoffe (Propan, Butan, Isobutan) geeignet, die allein oder in Mischung miteinander eingesetzt werden können. Auch Druckluft ist vorteilhaft zu verwenden.

5

10

15

20

25

30

35

Natürlich weiß der Fachmann, daß es an sich nichttoxische Treibgase gibt, die grundsätzlich für die Verwirklichung der vorliegenden Erfindung in Form von Aerosolpräparaten geeignet wären, auf die aber dennoch wegen bedenklicher Wirkung auf die Umwelt oder sonstiger Begleitumstände verzichtet werden sollte, insbesondere Fluorkohlenwasserstoffe und Fluorchlorkohlenwasserstoffe (FCKW).

Liegen die kosmetischen oder dermatologischen Zubereitungen im Sinne der vorliegenden Erfindung in Form einer Lotion vor, die ausgespült und z.B. vor oder nach der Entfärbung, vor oder nach der Shampoonierung, zwischen zwei Shampoonierungsschritten, vor oder nach der Dauerwellbehandlung angewendet wir, so handelt es sich dabei z.B. um wäßrige oder wäßrig-alkoholische Lösungen, die gegebenenfalls oberflächenaktive Substanzen enthalten, bevorzugt nicht-ionische oder kationische oberflächenaktive Substanzen, deren Konzentration zwischen 0,1 und 10 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 0,2 und 5 Gew.-%, liegen kann. Diese kosmetischen und/oder dermatologischen Zubereitungen können auch Aerosole mit den üblicherweise dafür verwendeten Hilfsmitteln darstellen.

Eine kosmetische Zubereitung in Form einer Lotion im Sinne der vorliegenden Erfindung, die nicht ausgespült wird, insbesondere eine Lotion zum Einlegen der Haare, eine Lotion, die beim Fönen der Haare verwendet wird, eine Frisier- und Behandlungslotion, stellt im allgemeinen eine wäßrige, alkoholische oder wäßrig-alkoholische Lösung dar und enthält mindestens ein kationisches, anionisches, nicht-ionisches oder amphoteres Polymer oder auch Gemische derselben, sowie die erfindungsgemäßen Wirkstoffkombinationen. Die Menge der verwendeten Polymeren liegt z.B. zwischen 0,1 und 10 Gew.-%, bevorzugt zwischen 0,1 und 3 Gew.-%.

Kosmetische Zubereitungen im Sinne der vorliegenden Erfindung zur Behandlung und Pflege der Haare, die den erfindungsgemäß verwendeten Wirkstoff enthalten, können als Emulsionen vorliegen, die vom nicht-ionischen oder anionischen Typ sind. Nicht-ioni-

- 12 -

sche Emulsionen enthalten neben Wasser Öle oder Fettalkohole, die beispielsweise auch polyethoxyliert oder polypropoxyliert sein können, oder auch Gemische aus den beiden organischen Komponenten. Diese Emulsionen enthalten gegebenenfalls kationische oberflächenaktive Substanzen.

5

10

15

Kosmetische Zubereitungen im Sinne der vorliegenden Erfindung zur Behandlung und Pflege der Haare können als Gele vorliegen, die neben einem wirksamen Gehalt am erfindungsgemäßen Wirkstoff und dafür üblicherweise verwendeten Lösungsmitteln, bevorzugt Wasser, noch organische Verdickungsmittel, z.B. Gummiarabikum, Xanthangummi, Natriumalginat, Cellulose-Derivate, vorzugsweise Methylcellulose, Hydroxymethylcellulose, Hydroxyptopylcellulose, Hydroxyptopylmethylcellulose oder anorganische Verdickungsmittel, z. B. Aluminiumsilikate wie beispielsweise Bentonite, oder ein Gemisch aus Polyethylenglykol und Polyethylenglykolstearat oder distearat, enthalten. Das Verdickungsmittel ist in dem Gel z.B. in einer Menge zwischen 0,1 und 30 Gew.-%, bevorzugt zwischen 0,5 und 15 Gew.-%, enthalten.

Die nachfolgenden Beispiele sollen die vorliegende Erfindung verdeutlichen.

- 13 -

Beispiel 1

	Gew%
Paraffinöl	5,00
Ethanol	3,00
Glycerin	3,00
Glycerylstearatcitrat	2,00
Cetylstearylalcohol	2,00
Dimethicon	1,00
Carbomer	0,10
Wollwachsalkohol	0,10
Tocopherylacetat	0,10
Farbstoffe, Parfum, Konservierungsmittel	q.s.
Wasser	ad 100,00

	Gew%
Paraffinöl	40,00
Ethanol	3,00
Glycerin	3,00
Glycerylstearatcitrat	2,00
Cetylstearylaicohol	2,00
Dimethicon	1,00
Carbomer	0,10
Wollwachsalkohol	0,10
Tocopherylacetat	0,10
Farbstoffe, Parfum, Konservierungsmittel	q.s.
Wasser	ad 100,00

- 14 -

Beispiel 3

	Gew%
Wollwachsalkohol	0,10
Glycerylstearatcitrat	2,00
Paraffinöl	9,00
Cetylstearylalcohol	2,00
Carbomer	0,10
Dimethicon	1,00
Glycerin	3,00
Ethanol	3,00
Tocopherylacetat	0,10
Farbstoffe, Parfum, Konservierungsmittel	q.s.
Wasser	ad 100,00

	Gew%
Wollwachsalkohol	0,10
Glycerylstearatcitrat	2,00
Paraffinöl	14,00
Cetylstearylalcohol	2,00
Carbomer	0,10
Dimethicon	1,00
Glycerin	3,00
Ethanol	3,00
Tocopherylacetat	0,10
Farbstoffe, Parfum, Konservierungsmittel	q.s.
Wasser	ad 100,00

- 15 -

Beispiel 5

Gew%
0,10
2,00
19,00
2,00
0,10
1,00
3,00
3,00
0,10
q.s.
ad 100,00

	Gew%
Wolfwachsalkohol	0,10
Glycerylstearatcitrat	2,00
Paraffinöl	24,00
Cetylstearylalcohol	2,00
Carbomer	0,10
Dimethicon	1,00
Glycerin	3,00
Ethanol	3,00
Tocopherylacetat	0,10
Farbstoffe, Parfum, Konservierungsmittel	q.s.
Wasser	ad 100,00

Beispiel 7

	Gew%
Ethanol	3,00
Glycerin	3,00
Isohexadecan	2,00
Caprylic/Capric Triglyceride	2,00
Paraffinöl	2,00
Glycerylstearatcitrat	1,80
Cetylstearylalcohol	1,80
Dimethicon	1,00
Carbomer	0,10
Wollwachsalkohol	0,10
Tocopherylacetat	0,10
Farbstoffe, Parfum, Konservierungsmittel	q.s.
Wasser	ad 100,00

	Gew%
Glycerin	5,00
Caprylic/Capric Triglyceride	5,00
Ethanol	3,00
Paraffinöl	3,00
Microcrystallines Wachs, Paraffinöl	3,00
Cyclomethicon	2,00
Dimethicon	2,00
Octyldodecanol	2,00
Glycerylstearatcitrat	1,80
Cetylstearylalcohol	1,80
Carbomer	0,20
Wollwachsalkohol	0,10
Bisabolol	0,10
Farbstoffe, Parfum, Konservierungsmittel	q.s.
Wasser	ad 100,00

	Gew%
Caprylic/Capric Triglyceride	3,50
Glycerin	3,00
Glycerylstearatcitrat	2,40
Cetylstearylalcohol	2,40
Isohexadecan	2,00
Paraffinöl	2,00
Octylmethoxycinnamat	1,30
Aluminum Starch Octenylsuccinate	1,00
Dimethicon	1,00
Extrakt von Glycyrrhiza glabra	0,50
NaEDTA	0,50
Butylmethoxydibenzoylmethan	0,40
Carbomer	0,20
Woliwachsalkohol	0,10
Tocopherylacetat	0,10
Farbstoffe, Parfum, Konservierungsmittel	q.s.
Wasser	ad 100,00

Ò

- 18 -

<u>Patentansprüche</u>

1. Kosmetische oder pharmazeutische Zubereitungen, durch folgende Merkmale gekennzeichnet:

5 Sie enthalten

- (I) einen oder mehrere partiell neutralisierte Ester von Monoglyceriden und/oder Diglyceriden gesättigter Fettsäuren mit Zitronensäure sowie
- (II) einen oder mehrere Fettalkohole gewählt aus der Gruppe der verzweigten und unverzweigten Alkylalkohole mit 12 bis 40 Kohlenstoffatomen
- 10 (III) sie stellen O/W-Emulsionen dar.
 - 2. Verwendung von Kombinationen aus
 - (I) einem oder mehreren partiell neutralisierten Estern von Monoglyceriden und/oder Diglyceriden gesättigter Fettsäuren mit Zitronensäure

15 sowie

(II) einem oder mehreren Fettalkoholen, gewählt aus der Gruppe der verzweigten und unverzweigten Alkylalkohole mit 12 bis 40 Kohlenstoffatomen, zur Herstellung nicht-klebriger O/W-Emulsionen oder zur Verminderung der Klebrigkeit von O/W-EMulsionen.

20

- 3. Zubereitungen nach Anspruch 1 oder Verwendung nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß als partiell neutralisierter Ester von Monoglyceriden und/oder Diglyceriden gesättigter Fettsäuren mit Zitronensäure das Glycerylstearatcitrat gewählt wird.
- 4. Zubereitungen nach Anspruch 1 oder Verwendung nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß als Fettalkohol der Cetyl-Stearylalkohol gewählt wird.
- Zubereitungen nach Anspruch 1 oder Verwendung nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Gesamtmenge an einem oder mehreren partiell neutralisierten
 Estem von Monoglyceriden und/oder Diglyceriden gesättigter Fettsäuren mit Zitronensäure in den Zubereitungen gewählt wird aus dem Bereich von 0,1 10,0 Gew.-%, bevorzugt 0,5 6,0 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zubereitungen.
- 6. Zubereitungen nach Anspruch 1 oder Verwendung nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Gesamtmenge an einem oder mehreren Fettalkoholen in den fer-

- 19 -

tigen kosmetischen oder dermatologischen Zubereitungen gewählt wird aus dem Bereich von 0,1 - 10,0 Gew.-%, bevorzugt 0,5 - 6,0 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zubereitungen.

7. Zubereitungen nach Anspruch 1 oder Verwendung nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß Gewichtsverhältnisse von partiell neutralisierten Estern von Monoglyceriden und/oder Diglyceriden gesättigter Fettsäuren mit Zitronensäure einerseits und Fettalkoholen andererseits gewählt werden aus dem Bereich von 7:3 bis 3:7, bevorzugt von 2:1 bis 1:2, insbesondere bevorzugt von etwa 1:1.

10

15

8. Zubereitungen nach Anspruch 1 oder Verwendung nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil der Ölphase der erfindungsgemäßen Zubereitungen im Bereich von 5 bis 40 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zubereitungen, gewählt wird. This Page Blank (uspto)

ELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUN Internationales Büro

INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 6:

A61K 7/48, 7/42

(11) Internationale Veröffentlichungsnummer:

NL, PT, SE).

WO 99/37275

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum:

29. Juli 1999 (29.07.99)

(21) Internationales Aktenzeichen:

PCT/EP99/00056

A3

(22) Internationales Anmeldedatum: 7. Januar 1999 (07.01.99)

(30) Prioritätsdaten: 198 02 204.2

22. Januar 1998 (22.01.98)

DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BEIERS-DORF AG [DE/DE]; Unnastrasse 48, D-20245 Hamburg (DE).

(72) Erfinder; und

- BENNER, Gerhard (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): [DE/DE]; Eckdahl 61 D, D-21614 Buxtehude (DE). VON DER FECHT, Stephanie [DE/DE]; Blankeneser Chaussee 32b, D-22869 Schenefeld (DE). NIELSEN, Jens [DE/DE]; Adlerhorst 20D, D-24558 Henstedt-Ulzburg (DE). SCHULZ, Sabine [DE/DE]; Siebenschön 12, D-22529 Hamburg (DE).
- (74) Gemeinsamer Vertreter: BEIERSDORF AG; Unnastrasse 48, D-20245 Hamburg (DE).

Veröffentlicht

Mit internationalem Recherchenbericht.

Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.

(81) Bestimmungsstaaten: JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC,

(88) Veröffentlichungsdatum des internationalen Recherchenbe-14. Oktober 1999 (14.10.99)

(54) Title: COSMETIC OR PHARMACEUTICAL PREPARATIONS WITH A LESS STICKY FEEL, CONTAINING GLYCERIN ESTERS OF α -HYDROXY CARBOXYLIC ACIDS AND SATURED FATTY ACIDS

(54) Bezeichnung: KOSMETISCHE ODER PHARMAZEUTISCHE ZUBEREITUNGEN MIT VERMINDERTEM KLEBRIGKEITS-GEFÜHL, ENTHALTEND GLYCERINESTER VON α-HYDROXYCARBONSÄUREN UND GESÄTTIGTEN **FETTSÄUREN**

(57) Abstract

Cosmetic or pharmaceutical preparations characterised by the following features: they contain (I) one or several partially neutralised esters of monoglycerides and or di-glycerides of saturated fatty acids with citric acid, (II) one or several fatty alcohols selected from the group of branched and unbranched alkyl alcohols with 12-40 carbon atoms, (III) they are prepared as O/W emulsions.

(57) Zusammenfassung

Kosmetische oder pharmazeutische Zubereitungen, durch folgende Merkmale gekennzeichnet: Sie enthalten (I) einen oder mehrere partiell neutralisierten Estern von Monoglyceriden und/oder Diglyceriden gesättigter Fettsäuren mit Zitronensäure; (II) einen oder mehrere Fettalkohole gewählt aus der Gruppe der verzweigten und unverzweigten Alkylalkohole mit 12 bis 40 Kohlenstoffatomen; (III) und sie stellen O/W-Emulsionen dar.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
ΑU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	ТJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland		Republik Mazedonien	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	ML	Mali	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MN	Mongolei	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MR	Mauretanien	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MW	Malawi	US	Vereinigte Staaten von
CA	Kanada	IT	Italien	MX	Mexiko		Amerika
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CG	Kongo	KE	Kenia	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik	NZ	Neusceland	ZW	Zimbabwe
CM	Kamerun		Korea	PL	Polen		
CN	China	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CU	Kuba	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CZ	Tschechische Republik	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
DE	Deutschland	LI	Liechtenstein	SD	Sudan .		
DK	Dänemark	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
EE	Estland	LR	Liberia	$\mathbf{s}\mathbf{G}$	Singapur		

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 6 A61K7/48 A61K A61K7/42 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC **B. FIELDS SEARCHED** Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 6 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT Category ° Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages Relevant to claim No. X FR 1 437 366 A (M. PIERRE ET AL) 1-3 6 July 1966 (1966-07-06) example XI X G.PROSPERIO ET AL: "Neuere "essbare" 1-3 0/W-Emulgator-Mischungen" RIECHSTOFFE AROMEN KOSMETICA (RAK).. vol. 28, no. 1, 1978, pages 8-12, XP002112591 FACHVERLAG V. FRANKENSTEIN. ESCHERSHAUSEN., DE page 10, right-hand column - page 11. left-hand column Α DE 38 20 693 A (HENKEL) 1,3 21 December 1989 (1989-12-21) claims 1,2 -/--Further documents are listed in the continuation of box C. X Patent family members are listed in annex. Special categories of cited documents: "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance cited to understand the principle or theory underlying the invention "E" earlier document but published on or after the international "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or involve an inventive step when the document is taken alone which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such docu-"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means ments, such combination being obvious to a person skilled "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016 Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

2

Name and mailing address of the ISA

Date of the actual completion of the international search

NL - 2280 HV Rijswijk

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2

19 August 1999

"&" document member of the same patent family

Voyiazoglou, D

01/09/1999

Authorized officer

Date of mailing of the international search report

INTERIORIONAL SEARCH REPORT

national Application No
PCT/EP 99/00056

C (C	NIAN DOCUMENTO COMP	PCT/EP 99	9/00056
Category °	ation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Calegory	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages		Relevant to claim No.
Α .	CH 443 565 A (PROD'HYG) 15 February 1968 (1968-02-15) claim 1; examples 2,3		1,2
\	DE 25 11 600 A (GRÜNAU) 23 September 1976 (1976-09-23) page 6, last paragraph; claims 1,5		1,2
	DE 27 34 059 A (TH. GOLDSCHMIDT) 8 February 1979 (1979-02-08) page 11; claim 1		1
	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·		
		:	

INTERMINIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

tional Application No
PCT/EP 99/00056

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)		Publication date	
FR 1437366	Α	06-07-1966	NONE			
DE 3820693	А	21-12-1989	AU DD DK WO EP EP JP	3760789 A 283930 A 296690 A 8912437 A 0347664 A 0444033 A 3505089 T	12-01-1990 31-10-1990 13-12-1990 28-12-1989 27-12-1989 04-09-1991 07-11-1991	
CH 443565	Α		NONE			
DE 2511600	Α	23-09-1976	FR GB	2304393 A 1537112 A	15-10-1976 29-12-1978	
DE 2734059	A	08-02-1979	BE GB IT NL US	869368 A 2001977 A,B 1156821 B 7807594 A,B, 4169102 A	16-11-1978 14-02-1979 04-02-1987 30-01-1979 25-09-1979	

A. KLASS	SIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES		
ÎPK 6	A61K7/48 A61K7/42		
	nternationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen K	(lassifikation und der IPK	
B. RECHE	RCHIERTE GEBIETE		——————————————————————————————————————
IPK 6	erter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssym A61K	•	
	erte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, :		
	er internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank ((Name der Datenbank und evtl. verwendete	Suchbegriffe)
	ESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angal	ibe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	FR 1 437 366 A (M. PIERRE ET AL) 6. Juli 1966 (1966-07-06) Beispiel XI		1-3
X	G.PROSPERIO ET AL: "Neuere "ess O/W-Emulgator-Mischungen" RIECHSTOFFE AROMEN KOSMETICA (RAI Bd. 28, Nr. 1, 1978, Seiten 8-12 XP002112591 FACHVERLAG V. FRANKENSTEIN. ESCHERSHAUSEN., DE Seite 10, rechte Spalte - Seite Spalte	K).,	1-3
Α	DE 38 20 693 A (HENKEL) 21. Dezember 1989 (1989-12-21) Ansprüche 1,2	-/	1,3
X Weite	ere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu	X Siehe Anhang Patentfamilie	
° Besondere "A" Veröffen	Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : stlichung, die den allgemeinen Stand, der Technik definiert	Y" Spätere Veröffentlichung, die nach dem oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht	internationalen Anmeldedatum
"E" älteres D	Ookument, das jedoch erst am oder, nach dom internationales	Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur Erfindung zugrundeliegenden Prinzips Theorie angegeben ist	zum Verständnis des der
"L" Veröffent	ledatum veröffentlicht worden ist tilchung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft er- nin zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer n im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden ibr die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ibrt)	"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeu kann allein aufgrund dieser Veröffentlic	itung; die beanspruchte Erfindung
"O" Veröffen eine Be "P" Veröffent	itlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, nutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht tlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber pach	kann nicht als auf erfinderischer Tätigk werden, wenn die Veröffentlichung mit Veröffentlichungen dieser Kategone in diese Verbindung für einen Fachmann "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben	einer oder mehreren anderen Verbindung gebracht wird und naheliegend ist
Datum des Al	bschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Red	
	. August 1999	01/09/1999	A COLOR OF THE STATE OF THE STA
Name und Po	ostanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2	Bevollmächtigter Bediensteter	
	NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Voyiazoglou, D	

Kategorie°	ung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN	18-te Anna At-
redoue	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
1	CH 443 565 A (PROD'HYG) 15. Februar 1968 (1968-02-15) Anspruch 1; Beispiele 2,3	1,2
Ą	DE 25 11 600 A (GRÜNAU) 23. September 1976 (1976-09-23) Seite 6, letzter Absatz; Ansprüche 1,5	1,2
A	DE 27 34 059 A (TH. GOLDSCHMIDT) 8. Februar 1979 (1979-02-08) Seite 11; Anspruch 1	1

2

PCT/EP 99/00056

Im Recherchenberic Ingeführtes Patentdoku	ht iment	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
FR 1437366	FR 1437366 A 06-07-1966		KEINE		
DE 3820693	A	21-12-1989	AU DD DK WO EP EP JP	3760789 A 283930 A 296690 A 8912437 A 0347664 A 0444033 A 3505089 T	12-01-1990 31-10-1990 13-12-1990 28-12-1989 27-12-1989 04-09-1991 07-11-1991
CH 443565	Α		KEINE		
DE 2511600	A	23-09-1976	FR GB	2304393 A 1537112 A	15-10-1976 29-12-1978
DE 2734059	Α	08-02-1979	BE GB IT NL US	869368 A 2001977 A,B 1156821 B 7807594 A,B, 4169102 A	16-11-1978 14-02-1979 04-02-1987 30-01-1979 25-09-1979